

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad i, j = 1, 2, 3,$$

$$x_1 = x, \quad x_2 = y, \quad x_3 = z,$$

$$P_{ij} = \lambda I_1(\varepsilon) g_{ij} + 2\mu \varepsilon_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3,$$

$$I_1(\varepsilon) = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} + \varepsilon_{33} = 0.$$

За розробленою розрахунковою схемою проведено тестові розрахунки для модельних поверхонь. У випадку, коли точки розрахункової сітки вибирались на поверхні другого порядку, умова (5) виконується. Причому  $\varepsilon = 0$ . Це узгоджується з теоретичним положенням про те, що кубічний інтерполяційний сплайн точно відтворює криві до третьої степені включно. У випадку довільного задання вектора переміщень для вибору одного із двох способів задання поверхні реалізується обчислювальна процедура, при якій забезпечується виконання умови (6).

Одержане таким чином параметричне подання поверхні фрагменту трубопроводу дозволяє не тільки оцінювати величину виникаючих в зоні дефекту напружень, але і задавати закон зміни геометрії в кожній точці модельованої поверхні, що особливо важливо при вивченні процесу локальних деформацій тіла. На точність подання поверхні впливають наступні фактори: точність вимірювання переміщень апаратними засобами неруйнівного контролю та початкова форма деформованого фрагменту. Необхідний для практичних розрахунків рівень точності забезпечується відповідним вибором кроку розміщення вузлів, в яких проводиться вимірювання.

1. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. - М.: Наука, 1979.-285 с.
2. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. - М.: Наука, 1989. - 432 с.

УДК 631.413.6:550.4.02(477.52)

## ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ КРИТЕРІЙ ОЦІНКИ КОРОЗІЙНОЇ АГРЕСИВНОСТІ ҐРУНТІВ НА ПРИКЛАДІ ОКРЕМИХ ДІЛЯНОК МАГІСТРАЛЬНИХ ГАЗОПРОВОДІВ

© Медведик О.В., Сиса Л.В., Слободян Б.В., 2001  
ДП "Укроргтехдіагностика" (м. Львів)

**Оцінені значення Eh та pH ґрунтів на ділянках проходження магістральних газопроводів "Прогрес" і "Уренгой – Ужгород". Визначені значення захисного потенціалу для надійного захисту матеріалу труби в місцях пошкодження ізоляції для цих цілей. Запропонований комплексний критерій для оцінки корозійної агресивності ґрунтів за трьома фізико-хімічними параметрами – питомим електроопором, Eh та pH.**

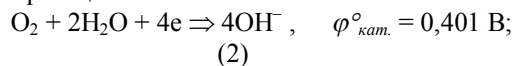
Розрахунок параметрів катодного захисту підземних сталевих споруд здійснюється шляхом графічного аналізу поляризаційних кривих катода і анода. При цьому потрібно будувати теоретичні та фактичні криві, на форму яких впливають власні потенціали катода і анода, поляризація допоміжного анода, його конструкційні особливості, перенапряга іонізації кисню (у випадку кисневої деполізації), концентраційна та дифузійна складові поляризації електродів та велика кількість інших факторів [1].

На практиці для визначення параметрів катодного захисту часто використовується спрощена схема - теоретичний розрахунок величини електрорушійної сили (е.р.с.) реакції окиснення

заліза киснем у нейтральному середовищі в присутності води:

анодна реакція:  $\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}^{2+} - 2e$ ,  $\varphi_{\text{ан.}}^{\circ} = 0,440 \text{ В}$ ; (1)

катодна реакція:



сумарна реакція:  $2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,

$$\text{е.р.с.} = \varphi_{\text{сум.}}^{\circ} = \varphi_{\text{ан.}}^{\circ} + \varphi_{\text{кат.}}^{\circ} = 0,841 \text{ В}. \quad (3)$$

Вважається, що для погашення даного процесу достатньо подати на метал трубопроводу негативний потенціал, рівний або дещо вищий по

модулю від сумарної е.р.с. реакції. Значення мінімального захисного потенціалу, рекомендоване у нормативній документації (НД, [2]) для ґрунтів з питомим електроопором не менше 10 Ом·м (поширених на значній території України), відповідає захисту від корозії на 80-90% і становить  $-0,85$  В. Однак, в реальних умовах експлуатації підземних сталевих споруд це значення захисного потенціалу часто буває неефективним. Очевидно, на стан матеріалу труби впливають ще й інші процеси, крім тих, що взяті за основу розрахунків.

Метою роботи є оцінка впливу окисно-відновного потенціалу та інших фізико-хімічних параметрів ґрунтів вздовж траси існуючого трубопроводу на корозійний стан матеріалу труби, що знаходиться під дією катодного захисту, а також спроба розробити узагальнений критерій цієї оцінки.

Важливою причиною виникнення ґрунтової корозії підземних сталевих споруд в наш час прийнято вважати діяльність сульфатредукуючих (СРБ), залізовідновлюючих (ЗВБ), тіонових (ТБ) та інших бактерій. Сульфати в анаеробних умовах відновлюються до сірководню специфічними бактеріями з групи облигатних анаеробів – вузькоспеціалізованих мікроорганізмів, які використовують сульфат-іон як окисник органічних сполук у процесі анаеробного дихання [3]. Аналогічним чином відбувається процес денітрифікації – окиснення нітратів до нітритів та амонію під дією відповідних мікроорганізмів. Крім того, як окислювачі можуть виступати ще цілий ряд кисневмісних та інших іонів, що у значних кількостях присутні у ґрунтах. Важливий вплив має і кислотність ґрунту (концентрація іонів водню та гідроксилу, водневий показник,  $pH$ ), оскільки групи ОН є учасниками катодного процесу (2).

У кожному з цих випадків окисно-відновна обстановка у ґрунті (природний окисно-відновний потенціал  $Eh$ ) є результатом багатьох фізико-хімічних та біохімічних процесів. Детальне їх вивчення є складним, тривалим і трудомістким процесом. У той же час, загальний рівень  $Eh$  у ґрунті можна оцінити значно простіше. Зокрема, визначення  $Eh$  у твердих породах, навіть з великим вмістом води, не дають задовільних результатів, але використання для цієї мети водних витяжок з ґрунту широко застосовується у сучасному ґрунтознавстві. При цьому можна також проводити визначення кислотності ґрунту.

Конкретними об'єктами аналізу у даній роботі виступали ділянки магістральних газопроводів (МГ) “Прогрес” та “Уренгой-Ужгород” на території діяльності Сумського УМГ. Шурфування проводилось в точках імовірних пошкоджень ізоляції, що виявлені за методикою ДП “Укроргтехдіагностика”

(метод інтенсивних обстежень системою автоматизованого збору даних “Модус”). Роботи з діагностичного обстеження стану ізоляції трубопроводу та засобів електрохімічного захисту проводились у серпні 2000р., фізико-хімічні аналізи ґрунтів – у вересні 2000 р. Відібрано 32 проби ґрунтів з 7 шурфів глибиною  $2,0 \div 5,3$  м. Для всіх проб визначено  $Eh$  та  $pH$  водної витяжки та побудовано графіки зміни цих показників із глибиною залягання горизонту (рис. 1).

Відбір проб ґрунту з шурфів та визначення рівня  $pH$  і  $Eh$  проводились згідно вимог ГОСТ 26423-85 [4]. Проби відбирались поінтервально з основних горизонтів розрізу шурфа. Для порівняння, окремо відбирались проби біля стінок труби (матеріал засипки при будівництві трубопроводу) та з бокових стінок шурфа (материнські породи).

Водна витяжка готувалась безпосередньо після відбору проби: 20 г ґрунту та 100 мл дистильованої води струшували у товстостінній склянці з гумовим корком протягом 3 хвилин з відстоюванням не менше 5 хвилин. У цій же склянці проводилось вимірювання  $pH$  та  $Eh$  згідно методики [4].

Для визначення величини  $pH$  отриманих водних витяжок (активної кислотності) використовувався портативний  $pH$ -метр моделі  $pH$ -5123 з комбінованим електродом SA9P209W, який складався з водневого та насиченого хлорсрібного електродів, зібраних в одному корпусі. Для визначення величини окисно-відновного потенціалу тих же витяжок використовувався платиновий електрод моделі ЕТПЛ-01М; електродом порівняння служив насичений хлор-срібний електрод ЕВЛ-1М.

Більшість проб проаналізовано безпосередньо в день відбору. Повторний аналіз (вибірковий контроль) окремих проб виконано після завершення польових робіт у лабораторії геохімії та екології Львівського відділення Українського державного геологорозвідувального інституту. У всіх випадках розбіжність у паралельних вимірюваннях входила в межі допустимої похибки [4].

Усі виміряні значення  $pH$  вказують на те, що ґрунти на ділянці проходження згаданого газопроводу мають лужну реакцію (рис. 1а). Їх можна віднести до слаболужних ( $7 < pH < 8,3$ ) і лужних ( $8,3 \leq pH < 10,3$ ). Детальний аналіз такої ситуації проведено авторами в попередній роботі [5]. Значення  $Eh$  досліджених проб попадають в межі, характерні для ґрунтів нормально аерованих осадових басейнів з кисневою водою (1-й тип окисно-відновного режиму,  $Eh = +50 \div +300$  мВ [6]).

Як відомо, окисно-відновний потенціал та кислотність ґрунтів залежать від ряду факторів: а) кількості органічної речовини; б) газового режиму; в) гідродинамічного режиму, що забезпечує певний

ступінь аерації; г) глибини залягання та ін. Верхні горизонти ґрунту, які складені чорноземами звичайними середньогумусними, показують позитивні значення окисно-відновного потенціалу та слаболужне середовище, що відповідає згаданому вище першому типу. Для них характерний високий вміст органічної речовини та відносно добра аерація. Досить часто вони містять червоно-буру фазу, утворену сполуками заліза та марганцю. Саме такі величини  $Eh$  спостерігаються на графіках зміни окисно-відновного потенціалу для проб з верхніх шарів ґрунту (рис. 1б).

Другий та третій типи осадових порід, утворені донними осадами древніх та сучасних морів, містять значно меншу кількість органічних сполук та кисню. Для таких порід значення  $Eh$  становить  $-50 \div -300$  мВ (відновна обстановка). Жодна з досліджених проб не показала таких результатів, хоча на рис. 1б помітно певне зниження величини  $Eh$  при переході від самих верхніх шарів ґрунту до глибини близько 1 м. Це можна пояснити перетворенням органічної речовини в процесі седиментогенезу (перша стадія накопичення осадових порід з поступовим їх опусканням), що супроводжується зменшенням аерації.

Рівняння, за яким можна розрахувати потенціал анода у випадку кисневої деполяризації (а вона спостерігається у практичній більшості випадків корозії підземних сталевих споруд), має такий вигляд:

$$\varphi_{ан.} = \varphi^{\circ}(O_2/OH^-) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{pO_2}{a^4(OH^-)}, \quad (4)$$

де  $pO_2$  – парціальний тиск кисню у повітрі,  $a^4(OH^-)$  – активність гідроксил-іонів.

Прийнявши вміст кисню в повітрі за 21% об. ( $pO_2 = 0,21$  атм), після підстановки всіх необхідних величин та переведення їх в єдину шкалу, отримаємо таку залежність:

$$\varepsilon_{ан.} = 1,218 - 0,0591 pH. \quad (5)$$

Такому рівнянню відповідає лінія кисневої деполяризації залізного катода на діаграмі Пурбе для системи залізо-вода [1]. При величинах  $pH$ , близьких до нейтрального ( $pH = 7$ ), потенціал аноду становить  $+0,805$  В. Підставивши це значення у рівняння (3), отримаємо величину  $\varphi^{\circ}_{сум.} = 0,440 + 0,805 = 1,245$  В (за стандартним водневим електродом), або  $1,245 - 0,320 = 0,925$  В (за насиченим мідь-сульфатним електродом). Таким чином, рекомендований у нормативній документації [2] мінімальний потенціал катодного захисту  $-0,85$  В можна вважати достатнім лише у нейтральних середовищах, а сильноокислих та сильнолужних його необхідно корегувати.

Необхідно відмітити зростання  $pH$  та  $Eh$  середовища у пробах, взятих безпосередньо біля стінок трубопроводу, по якому транспортується розігріта до  $40^{\circ}C$  продукція. Причиною виникнення слаболужного та лужного середовища у ґрунтах виступає, переважно, гідроліз карбонатів, які складають значну частину осадових порід. У даному випадку цьому явищу могли сприяти підвищена температура біля стінок труби та підлугування ґрунту внаслідок роботи катодного захисту. Зростання окисно-відновного потенціалу може бути спричинене прямою залежністю його від температури, про що згадувалось вище.

Природний окисно-відновний потенціал досліджених у даній роботі проб ґрунтів має додатні значення ( $+0,10 \div +0,20$  В, в середньому  $+0,15$  В). Оскільки він є вихідною характеристикою середовища, в якому відбувається катодний процес (2), то значення  $Eh$ , очевидно, потрібно додавати до потенціалу катода. Таке підвищення  $\varphi_{кат.}$  зміщує вверх криву анодної деполяризації на діаграмі Еванса, що вимагає накладання на катод додаткового захисного потенціалу для погашення процесу корозії. Відповідно, е.р.с. сумарної реакції отримує значення, близькі до  $1,245 + 0,15 = 1,395$  В (за стандартним водневим електродом), або  $0,925 + 0,15 = 1,075$  В за мідь-сульфатним, і саме в таких межах мала б бути, на нашу думку, величина мінімального потенціалу катодного захисту.

Огляд місць пошкоджень ізоляції труби в шурфах показав наявність продуктів корозії, хоча станції катодного захисту на цій ділянці працювали в нормальному режимі. Враховуючи ці факти, можна зробити висновок, що сумарний захисний потенціал величиною  $-0,85$  В, рекомендований нормативною документацією, є недостатнім для припинення процесу корозії. Про це ж говорять автори багатьох публікацій [7 та ін.]. На наш погляд, для надійного захисту сталевих підземних конструкцій у ґрунтах з такими характеристиками потрібно застосовувати більш негативний захисний потенціал. При цьому важливо також враховувати величини  $pH$  і  $Eh$  ґрунту.

Фізико-хімічну агресивність ґрунту по відношенню до сталі прийнято оцінювати за двома фізичними параметрами – питомим електричним опором ґрунту та середньою густиною катодного струму при зміщенні потенціалу [2]. У схемі оцінки біокорозійної активності ґрунтів використовується комплексний критерій, що враховує цілий ряд параметрів. Така методика досить добре розроблена і внесена у відповідний нормативний документ [8]. Враховуючи це, пропонується ввести аналогічний комплексний критерій для оцінки корозійної агресивності ґрунтів за комплексом фізико-хімічних параметрів.

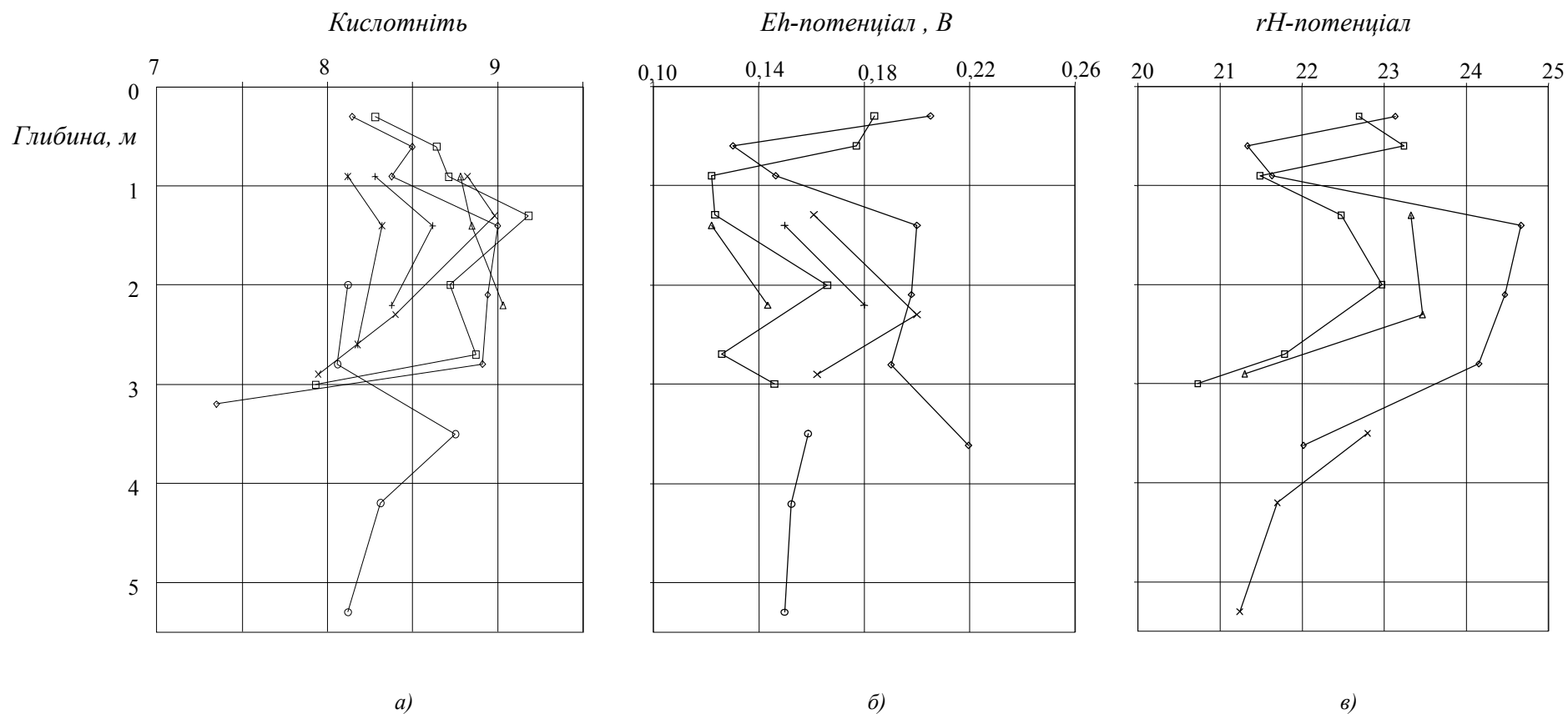


Рис. 1. Залежність рН (а), Eh (б) та rH (в) водних витяжок з ґрунтів вздовж траси трубопроводу від глибини їх залягання (різними маркерами позначено проби з відповідних шурфів).

Як показник окисно-відновної обстановки часто використовують  $rH$  – редокс-водневий показник, що враховує вплив  $pH$  на окисно-відновну систему. Його визначають за формулою [6]:

$$rH = \frac{Eh + 0,06 pH}{k}, \quad (6)$$

де  $k$  – поправка на температуру (при 25°C значення  $k$  становить приблизно 0,03).

Графік зміни такого узагальненого показника (для рис. 1в вибрано найбільш характерні криві) практично повторює хід кривих на попередніх двох графіках (рис. 1а, 1б). Для розрахунку  $rH$  використовувалось значення  $k = 0,03$  (формула 6), оскільки заміри температури ґрунту біля стінок труби показували 37÷39°C, а для підготовки проби до аналізу при атмосферних умовах ( $t_{пов.} = 15\div 17^\circ\text{C}$ ) потрібен був певний час.

Для врахування питомого електроопору ґрунту ( $\rho$ ) цю величину можна ввести у знаменник формули (6), оскільки корозійна агресивність ґрунту обернено залежна від  $\rho$ . У результаті отримаємо комплексний показник (позначимо його  $K_{\phi x}$ ), що враховує одночасно три важливих фізико-хімічних параметри -  $Eh$ ,  $pH$  і  $\rho$ :

$$K_{\phi x} = \frac{Eh + 0,06 pH}{k \cdot \rho}. \quad (7)$$

На користь такого поєднання вказує і те, що всі ці параметри можна досить просто виміряти безпосередньо у польових умовах з використанням нескладної апаратури, що значно підвищує оперативність діагностування, здешевлює його при збереженні високого ступеня надійності.

Визначення  $pH$  та  $Eh$  у поєднанні з вимірюванням питомого електроопору ґрунтів в місцях прокладки трубопроводів дає додаткову інформацію для оцінки ступеня корозійної агресивності ґрунтів. Для надійного захисту від корозії мінімальний потенціал катодного захисту необхідно довести до величини, що враховує типовий природний потенціал відповідної категорії ґрунтів. Зведення фізико-хімічних показників у єдиний критерій дозволить більш чітко оцінювати корозійну агресивність ґрунтів. Визначення конкретних нормативів для цих параметрів може бути здійснене як шляхом детального картування фізико-хімічних параметрів ґрунтів на певній території, так і локальними польовими дослідженнями вздовж траси майбутнього чи існуючого трубопроводу.

Звичайно, у різних регіонах ґрунти володіють різними фізико-хімічними параметрами. Навіть у

межах однієї невеликої території можна виявити ряд ділянок з суттєво відмінними значеннями  $pH$  та  $Eh$ . Однак, зібравши достатньо велику кількість експериментальних даних про результати замірів вищезгаданих параметрів для різних типів ґрунтів, кліматичних зон тощо, співставивши їх з результатами вивчення корозійного стану матеріалу трубопроводів у місцях відбору проб, можна розробити певну шкалу значень вищезгаданого критерія  $K_{\phi x}$ . Проектні та виробничі організації могли б враховувати ці параметри при розробці технічних завдань та вимог до процесу прокладки трубопроводу, вибору типу ізоляції, ремонту пошкоджень тощо.

На допомогу могли б прийти детальні атласи ґрунтів конкретного регіону, однак існуючі в наш час видання часто носять загальний, регіональний характер, або базуються на давніх дослідженнях, а їх уточнення чи поновлення є досить складною в технічному і економічному планах роботою. Разом з тим, визначення питомого електроопору, кислотності та окисно-відновного потенціалу ґрунтів по трасі майбутнього або існуючого трубопроводу дозволило б більш раціонально визначити умови його будівництва чи ремонту.

Аналізуючи вищевказане, можна стверджувати, що визначення  $pH$  та  $Eh$  у поєднанні з вимірюванням питомого електроопору ґрунтів в місцях прокладки трубопроводів дає додаткову інформацію для оцінки ступеня їх корозійної агресивності. Для надійного захисту від корозії мінімальний потенціал катодного захисту необхідно довести до величини, що враховує типовий природний потенціал відповідної категорії ґрунтів. Зведення фізико-хімічних показників у єдиний критерій дозволить більш чітко оцінювати корозійну агресивність ґрунтів. Визначення конкретних нормативів для цих параметрів може бути здійснене як шляхом детального картування фізико-хімічних параметрів ґрунтів на певній території, так і локальними польовими дослідженнями вздовж траси майбутнього чи існуючого трубопроводу.

1. Н.П. Жук. Курс теории коррозии и защиты металлов. - Москва, 1976. 2. ГОСТ 25812-83. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии. 3. W.A. Hamilton. Sulphate-reducing bacteria and anaerobic corrosion. / Ann. Rev. Microb., 1985. V.39. P. 195-217. 4. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки. 5. О.В. Медведев, Л.В. Сиса, Б.В. Слободян. Оцінка активної кислотності ґрунтів на ділянках проходження магістрального газопроводу "Уренгой-Ужгород". / Мет. прил. контр. якості., 2000. № 6. С.29-31. 6. Геологический

словарь (под ред. К.Н.Паффенгольца, Л.И.Боровикова и др.). - Москва, 1978. 7. А.И. Пиляшенко-Новохатный. Теоретическое обоснование выбора диапазона потенциала катодной защиты подземных трубопроводов // Тез. доп. конф. «Корро-

зия-98». Львів. – 1998. – С.439-451 8 ДСТУ 3291-95. Методи оцінки біокорозійної активності ґрунтів і виявлення наявності мікробної корозії на поверхні підземних металічних споруд.

УДК 631.413.6

## ОЧИСТКА ГАЗУ ЛОКАЧИНСЬКОГО РОДОВИЩА ВІД СІРКОВОДНЮ ТА КОНТРОЛЬ ЗАХИСТУ СВЕРДЛОВИН, ТРУБОПРОВІДІВ І ОБЛАДНАННЯ ВІД КОРОЗІЇ

© Мартинюк О.Т., 2001

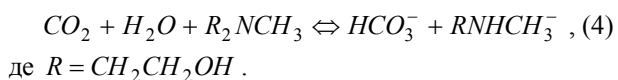
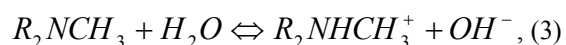
Івано-Франківський державний технічний університет нафти і газу

*Описана система очистки газа Локачинського родовища від сірководню, а також система захисту свердловинного і іншого обладнання від корозії. При цьому для контролю обладнання від корозії рекомендується використовувати ультразвуковий метод.*

Родовища природніх газів у багатьох випадках містять такі домішки, як вуглекислий газ, сірководень та інші сірчані сполуки. Існує багато методів очистки газу від  $H_2S$  і  $CO_2$ , до того ж можливе як одночасне вилучення цих компонентів з газу, так і очистка газу окремо від кожного із цих компонентів. Для цього застосовуються абсорбційні і адсорбційні процеси. Для фізичної адсорбції застосовують воду і деякі органічні розчинники, а для хімічної абсорбції найчастіше використовують етаноламіни (моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін). При адсорбційних методах очистки застосовують сухий гідроокис заліза та активоване вугілля. Проте швидкий вихід з ладу цих адсорбентів в процесі очистки газу обмежує використання цих методів.

В газі, що видобувається на Локачинському родовищі, містяться корозійно—активні компоненти—сірководень та вуглекислота. Вміст сірчаних сполук складає в середньому 1,18 г/м<sup>3</sup> сірководню. Тому для захисту трубопроводів та арматури виникла необхідність очистки цього газу від сірководню. Для очистки був запропонований процес обробки газу розчином аміаку MEA. При необхідності очистку можна проводити іншим аміном—MEA, DEA або їхньою сумішшю.

Процес очистки заснований на хімічній реакції аміна з кислотними компонентами. В процесі відбуваються наступні хімічні реакції:



Реакція (1) протікає в основному миттєво. У той же час  $CO_2$  з MEA не реагує. Спочатку протікає повільна реакція (2) утворення бікарбонату, а після неї у розчині встановлюється рівновага за сумарною реакцією (4). Таким чином, обмежуючою за швидкістю реакцією при абсорбції є реакція (2). При абсорбції  $H_2S$ ,  $CO_2$  реакції (1) і (4) протікають зліва направо, при десорбції - зправа наліво.

Процес амінової очистки газу здійснюється у відділенні очистки газу від  $H_2S$  та регенерації MEA, до складу якого входять:

- вузол абсорбції,
- вузол вивітрювання аміну,
- вузол регенерації аміну.

Для забезпечення роботи відділення в технологічний насосний передбачаються насоси аміну, які забезпечують циркуляцію та фільтрацію абсорбенту.

До відділення очистки надходить газ з вузла сепарації, який очищений від рідини та механічних домішок. Газ надходить до підігрівача, де нагрівається до температури 15°C за рахунок тепла теплоносія. Підігрівання газу викликане